

(19) European Patent Office

(11): **EP 0 816 305 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of Application:
Jan. 07, 1998 Patent Bulletin 1998/02

(51) Int. Cl.⁶: **C04 B 41/87, A61K 6/06,
B22C 1/00**

(21) Application Number: 97109813.2

(22) Application Date: June 17, 1997

(84) Named Contracting States:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI
LU MC NL PT SE**

(30) Priority: **Mar. 03, 1996 DE 19626656**

(71) Applicant:
**SHERA-WERKSTOFFTECHNOLOGIE GMBH
D-49448 Lemförde (DE)**

(72) Inventor:
• **Nowack, Norbert, Prof. Dr.-Ing.
47877 Willich-Anrath (DE)**

• **Grill, Günter
49448 Lemförde (DE)**
• **Haider, Otmar
49459 Lembruch (DE)**

(74) Representative:
**Stenger, Watzke & Ring
Patent Attorneys
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)**

(54) Binder-Free Coating for Surfaces of Refractory Ceramics

(57) The present invention concerns a coating for surfaces of ceramics, a process for the production of coatings on surfaces of ceramics, a coated casting mold of a refractory ceramic [material], a process for the production of the coated casting mold, and the utilization of the casting mold for the production of cast parts of Ti, Zr and their alloys. In order to create a coating for surfaces of ceramics, in particular oxide ceramics, [which is] thermochemically stable and resistant with respect to melts of titanium, zirconium and their alloys, which can be produced in few work steps and produces on surfaces dense, nearly pore-free coatings of a small thickness and is suitable as a coating for casting molds produced from investment castings as well as for precision investment castings and crucible ceramics, a coating for surfaces of refractory ceramics is proposed by the invention, which can be obtained in that

a) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto the refractory ceramic, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics,

b) the solvent water is removed,

c) the product obtained in step b) is heated to a temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt, and

d) the product obtained in step c) is sintered in essentially known ways.

LS# 382(2)/2005 German

Translator: Andrea-Ingrid Schneider 715-549-5734 andrea.i.schneider@sbcglobal.net

EP 0 816 305 A1

Description

The present invention concerns a coating for surfaces of ceramics, a process for the production of coatings on surfaces of ceramics, a coated casting mold of a refractory ceramic [material], a process for the production of the coated casting mold, and the utilization of the casting mold for the production of cast parts of Ti, Zr and their alloys.

The primary area of application of the binder-free coating according to the invention for surface of ceramics, in particular oxide ceramics, concerns casting molds and crucible materials for melts of titanium, zirconium as well as their alloys. Since titanium and zirconium have similar chemical and also physicochemical properties, anything said for each single metal is also accordingly valid for the other metal and their alloys. The titanium and its alloys, though, are from a technical standpoint considerably more important than zirconium and its alloys, so that the main emphasis is on [titanium].

In medical engineering and thereby dental engineering in particular, prosthetic parts are made from alloys when they are to be produced for every patient individually, in that suitable casting molds are created into which the fluid alloy is cast. The casting mold is removed following the solidification of the alloy and one obtains the cast alloy part. Investment castings that are based on a ceramic system are used for the production of these casting molds.

In addition to investment castings there are also precision investment castings, which are different from the investment castings in that an additional process step is required in the production of the casting mold. When using the precision investment casting a wax model of the future cavity of the casting mold for the alloy cast is covered with the precision investment casting. A suspension of the precision investment casting is thereby applied, for example, with a brush onto a wax model and thus boxed into a primary layer. A common investment casting, which forms the secondary layer, is then cast around the wax model with the dried primary layer of the precision investment casting, so as to produce in this way the final casting mold. Through heating, the wax flows out of the casting mold and leaves behind a cavity, which later on is filled with the casting alloy.

Precision castings of titanium or its alloys were able to find broad application especially in areas of medical engineering for implant parts, dental replacement, etc., because titanium and its alloys are characterized by an extraordinarily high corrosion

resistance in the human body and through a high degree of biocompatibility. These extremely positive properties are tied to a low density, which is about half as big as the usual alloys on the basis of Fe, Ni or Co, which are currently used in medical engineering areas. Titanium and its alloys are finely distinguished by high strength values.

Up to now, titanium parts, for example, artificial joints, bone parts, etc., were produced only through forging, cutting, milling or sanding. Until now, the production of small, thin-walled and filigrane titanium parts, as are required in the medical field and thereby especially in dental engineering as well as also in the production of jewelry and watch parts has not succeeded. The reasons for this can be attributed to the difficult precision casting technology for titanium or its alloys. In particular, during the casting of titanium or its alloys, numerous chemical reactions take place between the ceramic casting mold and the fluid metal which lead to the embrittlement of the titanium and its alloys, as well as to a loss of the high resistance to corrosion and the positive mechanical properties, so that the precision castings are useless. Due to the embrittlement, the surface of the titanium casting would have to be reworked or removed through pickling or sanding. The precision castings in the field of medical engineering would, however, be modified unacceptably in their geometrical dimensions. With thin parts, as are present, for example, in the area of dental engineering and where the wall thickness is only a few millimeters, the layer to be removed could have the thickness of the casting, which would eliminate all dental engineering projects. A functioning casting method for thin, mostly small and filigrane parts is thus the prerequisite for an application in the medical field, especially as the castings must be prepared individually, as they must be fitted within the body of each patient. This furthermore requires a high casting precision.

As already mentioned, the problems described for titanium castings lie in the formation of an embrittled surface, which in the method is called the "alpha-case". Meant by this is the formation of a marginal zone on the titanium casting in which the latter is highly embrittled by taking up oxygen as a consequence of a chemical slagging reaction, where the layer thickness has thicknesses of 0.1 to 2 mm as a function of the geometry of the casting, casting conditions and process. This alpha-case layer is formed through chemical reactions during the casting of the cast part between the fluid titanium or the fluid titanium alloy and the ceramic mold material. Affected by this are especially fine, small and filigrane parts. With the ceramic mold materials known up to now, for example,

corundum, magnesite, calcium oxide, zirconium oxides, quartzes, etc., one can not prevent the formation of the alpha-case layers.

At casting temperatures of 1650 to 1800°C, the titanium or its alloys take up oxygen due to titanium's high affinity to oxygen, as well as the corresponding metal components which form the oxide of the ceramic material. This process takes place even if one casts under an inert atmosphere. The oxygen thereby causes the high embrittlement, as already small contents of oxygen atoms included interstitially in the metallic lattice of the titanium have as a consequence a strong drop in the ductility. In contrast to this, the corresponding dissolved metal components do not cause the strong embrittlement. Even the thermochemically most stable oxides, as have been used until now in casting technology, like aluminum oxide (corundum), zirconium (IV) oxide, magnesium oxide (magnesite), etc., are vehemently attacked by fluid titanium or its alloys and thereby give off oxygen to the fluid metal. The corresponding metals (Al, Zr, Mg, Ca, etc.) are released at the same time. These are dissolved in the titanium or evaporate in part, as is the case, for example, with Mg or Ca. These ceramic materials are thus unstable with respect to titanium or its alloys. This instability is based on the equilibrium constants (chemical equilibrium) of the chemical reactions. These equilibrium constants can be calculated, since chemical reactions at the high temperatures present during the casting process proceed thermodynamically controlled. The chemical equilibrium for the components Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , CaO , MgO as well as P_2O_5 thus lies strongly on the side of the running reactions of the oxidation of titanium and reduction of the appropriate ceramic materials.

The problems with respect to titanium and its alloys do thereby arise not only if the ceramic system is used for an investment casting or a precision investment casting, but also already when the titanium or its alloys is melted in crucibles. In particular, during melting, titanium or its alloys attack through reaction all crucible materials used until now such that the crucibles are destroyed. All ceramic materials known in engineering are not resistant against titanium or titanium alloy melts. The ceramic materials thereby dissolve in the melt, the oxygen content of the melt is increased strongly and, as far as one deals with oxide ceramics, the alloy composition is greatly modified, such that due to this reason the melting of titanium or its alloys is unsuccessful. Even crucible materials on the basis of carbon are attacked by the fluid melt, in that the latter strongly takes up carbon,

up to saturation. The titanium or its alloys thereby becomes embrittled and is no longer useful for technical purposes (formation of TiC). Nitride ceramics (Si_3N_4 , BN, etc.) are also not stable. Nitrogen is very similar to oxygen.

Disclosed in the European patent EP 0 372 180 is a ceramic system for melts of titanium, zirconium or their alloys while using at least one lanthanum compound which is composed purely of lanthanum(III) oxide fluoride (LaOF) or of binary or ternary mixtures of lanthanum(III) oxide fluoride (LaOF); lanthanum(III)-oxide (La_2O_3) as well as lanthanum(III) fluoride (LaF_3) and a binder which during heating burns away residue-free, and that the ceramic system furthermore comprises praseodymium fluoride and/or oxide and/or neodymium fluoride and/or oxide and/or cerium fluoride and/or oxide and/or yttrium fluoride and/or oxide. The ceramic system described is indeed nearly inert with respect to fluid melts of titanium, zirconium and their alloys, so that no alpha-case layers and the hereto connected embrittlement effect arise during the production of cast parts. However, the described ceramic system requires an expensive production over several work steps, thus for instance through the formation of a primary coating on the wax model.

It is thus the object of the present invention to create a coating for surfaces of ceramics, especially oxide ceramics, thermochemically stable and resistant against melts of titanium, zirconium or their alloys, which can be produced in few work steps and results in dense, nearly pore-free coatings with a small thickness on the surfaces. The coating shall be suitable as coating for casting molds made from investment castings as well as for precision casting materials and crucible materials.

This object is achieved by a coating for surfaces of refractory ceramics, which can be obtained in that

- a) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto the refractory ceramic, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics,
- b) the solvent water is removed,
- c) the product obtained in step b) is heated to a temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt, and

d) the product obtained in step c) is sintered in essentially known ways.

The coating according to the invention produces on the surfaces of ceramics, even when having thin layer thicknesses, a nearly closed and thus pore-free coating, which is practically not attacked by fluid melts of titanium, zirconium or their alloys, so that no alpha-case layers form on the cast parts and no embrittlement phenomena arise on the cast part. The oxide layer has no tendency towards reacting with the fluid titanium. Through the chemothermal decomposition reaction and the subsequent sintering one obtains on the ceramics coatings with the desired properties.

A further subject matter of the invention is a process for the production of a coating for surfaces of refractory ceramics, which is characterized in that

a) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto the refractory ceramic, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics,

b) the solvent water is removed,

c) the product obtained in step b) is heated to a temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt, and

d) the product obtained in step c) is sintered in essentially known ways.

In an embodiment of the process according to the invention, the refractory ceramic is preferably available already in the form of the casting mold or as crucible material onto which one applies the solution of the thermally unstable metal salt. The application may occur by simple dipping, application by brush, or spraying of the casting mold. Based on the porosity of the ceramic, the aqueous solution penetrates the surface of the ceramic.

According to the invention, oxides of Sc, La, Y or their mixtures are used as metal oxides of the component (A), where one prefers Sc_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 or their mixtures.

As ceramics one preferably uses oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics, on which the oxides of Sc, La, Y and their mixtures form thermally stable and alpha-case-inert coatings. Oxide ceramics that have proven suitable are in particular those that are made up of the components Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , ZrO_2 and/or P_2O_3 like, e.g.

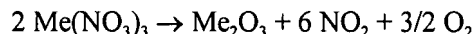
Corundum, Al_2O_3 ;
 ceramics on the basis of aluminum silicates, e.g., chamotte, mullite, molochites;
 magnesite, MgO ;
 zirconium dioxide, stabilized ZrO_2
 dolomite, $\text{MgO}_x, \text{CaO}_{1-x}$
 chrome magnesite, $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ and chromite ceramics;
 silica ceramics, SiO_2 basis;
 fosterite ceramics, Mg_2SiO_4 ;
 spinella, for example $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;
 titanium(IV) oxide ceramics; TiO_2 ;
 lime ceramics, CaO ;
 zirconium silicate ceramics, ZrSiO_4 ;
 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ modifications; $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$.

If one uses ceramics which have a high porosity, then there is the danger that the metal salt solution penetrates to far into the ceramic, so that the process must be repeated several times in order to achieve a satisfactory layer thickness. In such a case it has proven suitable to create slurry of or suspend the oxides Y_2O_3 , La_2O_3 and/or Sc_2O_3 of a fine-particle form with a particle size between 5 and 40 μm , preferably below 15 μm , in the metal salt solution, and apply the obtained solution onto the ceramic surface. It was found that the metal salt solution penetrates the ceramic remains behind on the surface of the ceramic, where due to viscosity of the metal salt solution there is a close bond between the oxide and the metal salt solution. A thin film forms, which consists of the metal salt solution and the poorly soluble oxide. The coating according to the invention is obtained after performing the thermal decomposition process (process step d) and e)). The mass fraction of Sc_2O_3 , La_2O_3 and/or Y_2O_3 in the suspension lie preferably between 0.05 and 3% with respect to the finished solution.

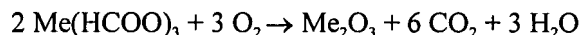
The nitrates, sulfates, perchlorates, sulfamates, acetates and/or formiates of Sc, La and/or Y may be used as thermally unstable metal salts, where the nitrates and mixtures of nitrates and formiates are preferred. A fine-particle oxide forms during the thermal decomposition. The decomposition reaction is explained in the following by means of the

chemical reaction equation using the example of nitrate and formiate, where Me stands for Y, La or Sc:

Nitrate



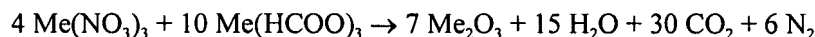
Formiate (under the influence of atmospheric oxygen)



Formiate (under an inert atmosphere)



If one uses mixtures of nitrates and formiates, preferably in a molar mixing ratio formiate : nitrate of larger than 10:4, than no nitrogen oxides form during the decomposition reaction:



In order to remove the solvent water in the process step b), the refractory ceramic coated with the metal salt solution can be heated slightly to accelerate process. This drying process is preferably performed at temperatures of 100°C to 150°C, over a period of time of 5 to 30 minutes. The metal salt remains behind on the surface of the ceramic.

In the process step c), the refractory ceramic from step b) is heated to a temperature above the decomposition temperature of the metal salt. In the temperature range between 150°C and 350°C, the salts usually release their water of crystallization stepwise, where they form a water of crystallization melt which spreads over the surface of the ceramic and possibly in the pores directly underneath the surface. At temperatures above approximately 400°C one can observe the decomposition reaction of the salts. Oxides form. The decomposition reaction and oxide formation has usually ended after a time period of 30 minutes to 2 hours. A coating resistant against rubbing off has formed on the oxide ceramic.

The product obtained in [process step] c) is sintered in essentially known ways in the subsequent process step d), for that it is heated to a temperature greater than the sintering temperature of the oxides that form. The process steps c) and d) may take place continuously, i.e., without cooling down [in between]. In this variant of the process, the decomposition reaction and oxidation has usually ended at temperatures between 500°C and 800°C. For application engineering reasons, the sintering temperature should not surpass the softening temperature of the ceramic and lies preferably below 1250°C, in particular below 1200°C. Through the sintering, a solidification of the coating according to the invention takes place on the oxide ceramic. The resulting coating has usually an overall thickness of 50 to 100 µm.

To increase the thickness of this coating one can repeat the above described process, where one may achieve layer thicknesses of up to 1 mm. The layer thickness is made up of the infiltrated layer plus the adhering free layer.

A further subject matter of the present invention is a coated casting mold of refractory ceramic, the coating of which may be obtained in that

- a) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto the refractory ceramic, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics,
- b) the solvent water is removed,
- c) the product obtained in step b) is heated to a temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt, and
- d) the product obtained in step c) is sintered in essentially known ways.

In a first embodiment, the coated casting mold according to the invention of refractory ceramics may be obtained in that

- e) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto a casting mold of refractory ceramics, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics

- f) the solvent water is removed,
- g) the product obtained in step f) is heated to a temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt, and
- h) the product obtained in step g) is sintered in essentially known ways.

With respect to the conditions in the process steps f) through h) one shall maintain the same conditions as are described above for the process steps b) through d). In this embodiment one usually uses casting molds that have been obtained in an essentially known way from investment casting.

In a second embodiment, the casting mold according to the invention is obtained in that

- i) a slurry of an oxide of Sc, La and/or Y present in a solid form is formed in a solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or mixtures thereof, where the mass fraction of Sc_2O_3 , La_2O_3 and/or Y_2O_3 in relation to the finished solution is preferably between 0.05 to 3%.
- k) the slurry is applied onto the model of the mold to be cast,
- l) the solvent water is removed,
- m) the coated model obtained in step l) is boxed into a investment casting of a refractory ceramic selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics and the dried,
- n) the product obtained in step m) is heated to a temperature above the combustion point of the material of which the model is made,
- o) is further heated to a temperature above the decomposition temperature of the metal salt, and
- p) the product obtained in step o) is sintered in an essentially known way.

To perform the second embodiment, one preferably uses the oxides of Sc, La and/or Y in a fine-particle form, usually with average particle sizes of 5 to 40 μm , preferably below 15 μm . With them one creates a slurry in an aqueous solution of a thermally unstable metal salts, selected from the salts of Sc, La, Y or their mixtures, so that one preferably obtains a spreadable paste. The concentration of the metal salts in the solution is usually 80 to 800g/l. The formation of a slurry or suspension is applied onto a model, preferably a wax model, where a closed film forms, one then dries. To stabilize this primary layer, one may further sand it with "MgO sand". This is a process known from foundry practice in order to create an improved bond between the primary layer and the investment casting. The drying is usually done at a temperature below the melting temperature of the material of which the model is made, preferably at room temperature. One obtains the so-called primary coating. The dried coating is then boxed by a common investment casting. The investment casting is allowed harden in an essentially known way and one obtains the so-called "green" muffle. The latter is heated in a common oven to a temperature above the combustion point of the material of which the model consists, where the material melts and finally burns off. One then heats on until one reaches a temperature above the decomposition temperature of the metal. Following the end of the decomposition reaction, the product obtained is sintered in essentially known ways.

One obtains cast molds which are excellently suitable for the casting of cast objects of titanium, zirconium and their alloys, without the coating or the ceramic material entering into a reaction with the fluid metals or metal alloys.

A further subject matter of the present invention thus concerns the utilization of a coated casting mold of refractory ceramic for the production of cast objects of Ti, Zr and their alloys, wherein the casting mold is coated with an oxide layer, [in] which

- a) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto the refractory ceramic, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics,
- b) the solvent water is removed,
- c) the product obtained in step b) is heated to a temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt, and

d) the product obtained in step c) is sintered in essentially known ways.

Under casting mold within the meaning of the invention one understands also crucibles which can be used for the melting of Ti, Zr and their alloys.

The present invention is explained more closely by means of the examples that follow, without being restricted to these.

The progression in time for the production of a coating for surfaces of refractory ceramics is represented in the attached drawing for casting molds and crucible materials. the graphic gives the progression in time of the coating of ceramic surfaces for crucible materials or casting molds with $(Y, La, Sc)_2O_3$, produced from aqueous nitrates solutions, for precision titanium casting. The areas 1 to 6 have the following significance:

- 1: allowing the nitrate solution to penetrate the surface of the ceramics
- 2: formation of a water of crystallization melt, dry process
- 3: successive release of the water of crystallization
- 4: decomposition reaction of the nitrates into the oxides in a finely distributed form
- 5: starting sintering of the oxides and development of the adhesion
- 6: progressing sintering, formation of bonds.

Examples

Example 1

500 g lanthanum(III)-nitrate-hexahydrate were dissolved in 1 l of distilled water. The solution is adjusted to a pH = 2 with nitric acid, so as to avoid hydrolysis reactions. The obtained solution was filled into a ceramic crucible of mullite (refractory ceramic systems) of Al_2O_3 - SiO_2 . The solution was absorbed by the porous crucible walls. The metal salt solution was poured away after 5 min, the treated crucible is dried for 15 min. at 200°C and then transferred into a chamber kiln.

The chamber kiln was heated over 2 h to 1100°C. In the temperature range between 100°C and 350°C, the nitrates give off stepwise their water of crystallization and form a water of crystallization melt. The decomposition of the nitrate was observed starting at about 400°C, under the development of NO_2 . This process had ended at about 500°C. A

coating resistant against rubbing off was obtained on the crucible. To solidify this coating one continued heating to 1100°C and kept it for 1 h at this temperature.

The obtained coating had a thickness of approx. 1 mm (infiltrated layer plus free adhering layer).

The obtained, coated crucible was equipped with a titanium part (section of a Ti round rod part) and inserted into an induction furnace (furnace for centrifugal casting processes). The furnace was evacuated by means of a sliding vane rotary pump and flooded with 99.999% argon. The rinsing process was repeated three times, so as to remove the oxygen residues nearly entirely. The crucible filled with titanium is then heated. The titanium became fluid at 1670°C and spread in the crucible. The melting process was observed through a viewing window. No reaction could be recognized. Within a processing time of 5 sec. one achieved a temperature of 1720°C (casting temperature for pure titanium). The furnace was then turned off and following the cooling one checked the coated crucible for reactions between the crucible material and titanium. A thin film of slag (0.1 mm) had formed between the crucible and the titanium. The solid slag film consisted of solid La_2O_3 , which had taken up small amounts of TiO , recognizable by the gray discoloration of the La_2O_3 . No reaction products in the form of vapors or liquid had formed. The titanium was blank. It comprised no pores, neither on the inside, nor the marginal areas. The surface hardness, which creates a measure for the uptake of oxygen, had not changed. No alpha-case layer had formed. The crucible was undamaged and could be used again.

Comparison Example 1

The Example 1 was repeated, without the crucible being coated.

An eruptive formation of vapors took place when reaching the melting temperature of titanium. One could furthermore observe intense reactions between the fluid titanium and the crucible material.

The crucible and the titanium were checked following the cooling. The crucible had been attacked heavily. The titanium is interspersed in an area of mm^1 with numerous inclusions of gas bubbles. It was entirely embrittled and hardened by a factor of 2 to 3.

¹ sic.

The ultimate elongation of the titanium was nearly 0. A alpha-case layer had furthermore formed.

Example 2

Example 1 was repeated, with the exception that instead of lanthanum(III)-nitrate-hexahydrate one used a solution of yttrium(III)-nitrate-hexahydrate with 400 g of $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ per l. The thermal decomposition of the metal salt took place somewhat later, at 440°C.

The coated crucible was filled like in Example 1 was filled with a titanium part and heated to the casting temperature of titanium.

The crucible was undamaged and the titanium blank, the same as in Example 1.

Example 3

250 g lanthanum(III)-nitrate-hexahydrate and 150 g yttrium(III)-nitrate-hexahydrate are dissolved in 1 l of distilled water and used the same as in Example 1 for the coating of corundum.

The decomposition reaction of the two salts took place in the temperature range between 400°C and 500°C.

The coating was resistant with respect to fluid titanium, the same as also in the Example 1 and 2.

Example 4

A casting mold is produced, which consists of the ceramic components corundum (α - Al_2O_3) and zirconium(IV)-silicate ($ZrSiO_4$). The binder consists of magnesium oxide (MgO) and monoammonium-dihydrogene phosphate, which by means of a silica sol solution is caused to react. The casting mold is heated over an hour to 900°C. It is sintered at this temperature for one quarter of an hour. The casting mold is allowed thereafter to cool to room temperature.

Into the casting mold that formed one fills an yttrium(III)-nitrate solution (400 g $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in one liter of distilled water, pH = 4.5). One allows the solution to penetrate into the surface of the ceramics (inside surface) for about 30 sec., where the

base part of the casting also has contact with the solution, The excess solution is poured off or suctioned away. The mold created in this way is then pre-dried immediately afterwards at 200°C and then baked for one hour in a furnace at 900°C. The decomposition of the nitrate to form oxide takes place in the temperature range from 400 to 500°C. On oxide of Y_2O_3 forms in an intimate bond with the oxidic casting mold ceramic. The surface of the ceramics is interspersed with Y_2O_3 such that a gap-free and resistant Y_2O_3 coating forms on the surface.

The thickness of the layer lies between 5 and 20 μm , as a function of the production. The titanium fractions cast into this casting mold exhibit no alpha-case surface errors as a consequence of the casting. The metal part is not stuck to the casting mold and can easily be removed from the mold, as slagging reactions are minimal.

Example 5

An yttrium(III)-nitrate-hexahydrate solution of 1400 g was produced in one liter of solution, which corresponds to an amount of Y_2O_3 separating out by chemical reaction of 41 g from 100 ml of solution. 1 g of Y_2O_3 was suspended in 100 ml of this solution. The obtained suspension was allowed at room temperature to penetrate a finished ceramic casting mold of $MgO-P_2O_5-Al_2O_3$ with a volume of approx. 4 ml for a dental casting part of Ti with a weight of 20 g, under the utilization of a vibrating device. The solution penetrated the porous ceramic body quickly (within 30 sec.). A gap-free, stable oxide layer has formed following the thermal decomposition process like in the Examples 1 through 4 in the casting mold. The layer thickness was about 10 μm .

Fluid titanium (approx. 1750°C) was cast into the casting mold preheated to 900°C in the centrifugal casting process (induction furnace) so as to form a thin-walled cast part with a wall thickness of up to 1 mm. No alpha-case formation was detected on the finished cast part. The cast parts exhibited ultimate elongations larger than 15%. The hardness is nearly constant over the cross-section of the cast and was between 200 and 250 HV10. The cast parts were able to be bent by more than 90°, without surface cracks being detected. The cast parts were metallically blank and exhibit only slight yellow-blue temper colors.

Example 6

An yttrium-formiate solution is produced in that 30 g of Y_2O_3 (99% purity) or an equimolar amount of yttrium(III) carbonate (47.5 g^2) are dissolved in water under the addition of concentrated formic acid and under slight heating (up to 60°C). One obtained 100 ml solution. The pH-value of the yttrium(II)³-formiate solution was between 3 and 4.

1g of pure yttrium(III)-oxide was suspended in the still warm solution (approx. 40°C). The coating process was performed as described in Example 4. The same results were obtained as in Example 4.

Patent Claims

1. Coating for surfaces of refractory ceramics, which can be obtained in that a) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto the refractory ceramic, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics,
 - a) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto the refractory ceramic, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics,
 - b) the solvent water is removed,
 - c) the product obtained in step b) is heated to a temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt, and
 - d) the product obtained in step c) is sintered in essentially known ways.
2. Coating according to claim 1, characterized in that the metal salt is selected from among nitrates, sulfates, perchlorates, sulfamates, formiates and/or acetates of Sc, La and/or Y.

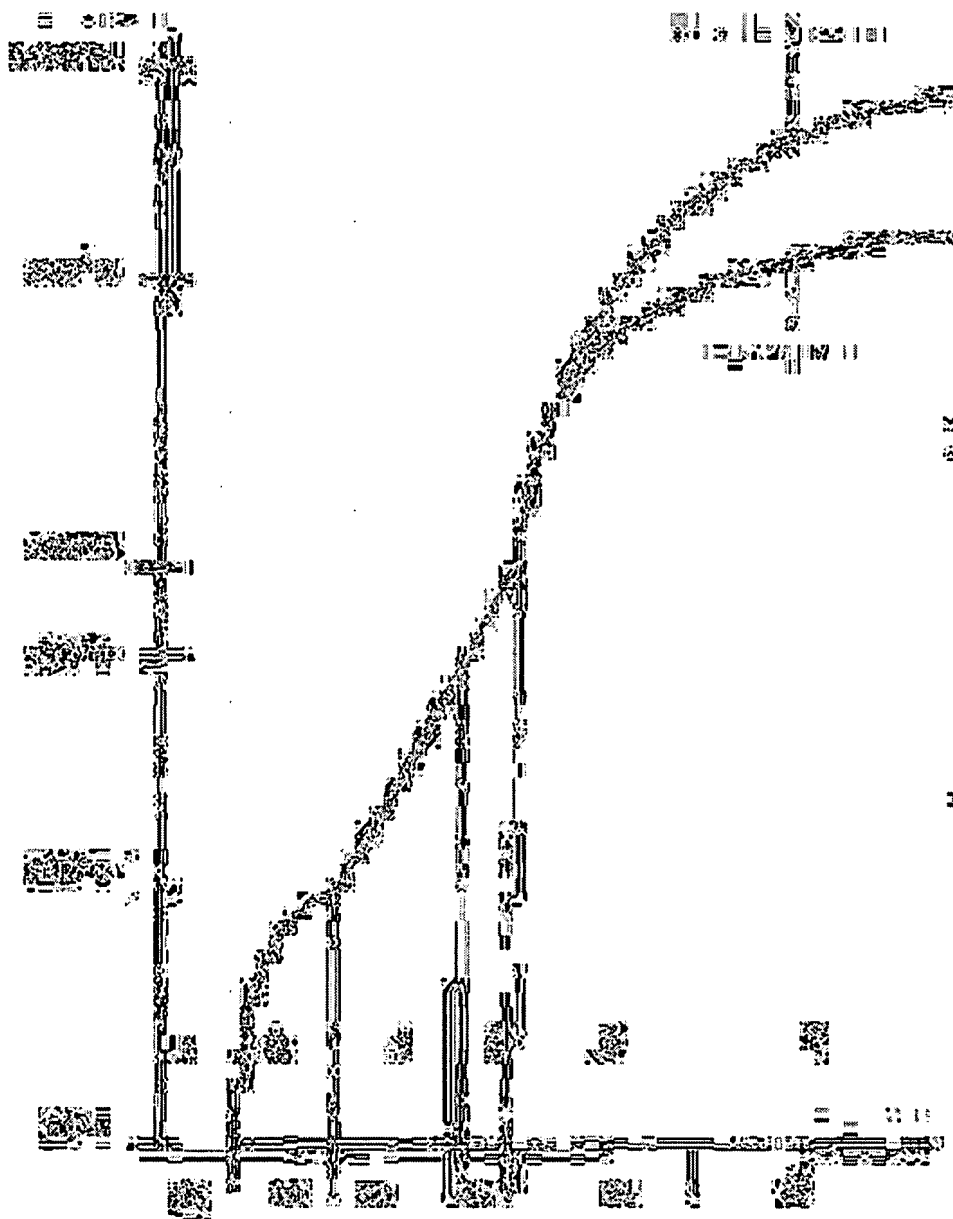
² the original does not include the closed parenthesis “)”, but the sentence does not make sense without it.

³ sic. (III) must have been intended

3. Coating according to one of the claims 1 or 2, characterized in that the oxide ceramics are selected from among corundum, aluminum silicates like chamottes, mullites, molochites, magnesite, zirconium dioxide, dolomite, chromium magnesite, silicate ceramics, fosterite, spinels, titanium(IV)-oxide ceramics, lime ceramics, zirconium silicate ceramics and their mixtures, nitride ceramics and silicon carbide ceramics.
4. Process for the production of a coating for surfaces of refractory ceramics according to one of the claims 1 through 3, characterized in that
 - a) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto the refractory ceramic, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics,
 - b) the solvent water is removed,
 - c) the product obtained in step b) is heated to a temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt, and
 - d) the product obtained in step c) is sintered in essentially known ways.
5. Process according to claim 4, characterized in that a slurry or suspension is formed in step a) of the fine-particle oxide of Sc, La and/or Y in the metal salt solution, and the obtained slurry or suspension is applied onto the refractory ceramic, where the fine-particle oxide of Sc, La and/or Y is preferably present in amount of 0.05 to 3% with respect to the finished solution.
6. Process according to claim 4 or 5, characterized in that the solvent water is removed in that the impregnated ceramic obtained in step a) is heated to a temperature between 60°C and below the decomposition temperature of the metal salt.
7. process according to one of the claims 4 through 6, characterized in that the sintering is performed at a temperature of up to 1250°C, in particular 1200°C.

8. Coated casting mold of refractory ceramic, which may be obtained in that
- a) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto the refractory ceramic, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics,
 - b) the solvent water is removed,
 - c) the product obtained in step b) is heated to a temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt, and
 - d) the product obtained in step c) is sintered in essentially known ways.
9. Process for the production of a coated casting mold of refractory ceramics according to claim 8, characterized in that
- e) an aqueous solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or their mixtures, is applied onto a casting mold of refractory ceramics, selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics
 - f) the solvent water is removed,
 - g) the product obtained in step f) is heated to a temperature higher than the decomposition temperature of the metal salt, and
 - h) the product obtained in step g) is sintered in essentially known ways.
10. Process for the production of a coated casting mold of refractory ceramics according claim 8, characterized in that
- i) a slurry of an oxide of Sc, La and/or Y present in a solid form is formed in a solution of a thermally unstable metal salt, selected from among the salts of Sc, La, Y or mixtures thereof, where the mass fraction of Sc_2O_3 , La_2O_3 and/or Y_2O_3 in relation to the finished solution is preferably between 0.05 to 3%.

- k) the slurry is applied onto the model of the mold to be cast,
 - l) the solvent water is removed,
 - m) the coated model obtained in step l) is boxed into an investment casting of a refractory ceramic selected from the group of the oxide ceramics, nitride ceramics and silicon carbide ceramics and the dried,
 - n) the product obtained in step m) is heated to a temperature above the combustion point of the material of which the model is made,
 - o) is further heated to a temperature above the decomposition temperature of the metal salt, and
 - p) the product obtained in step o) is sintered in an essentially known way.
11. Utilization of a coated casting mold according to one of the claims 1 through 3 for the production of cast parts of Ti, Zr and their alloys.



LS# 382(2)/2005 German

Translator: Andrea-Ingrid Schneider 715-549-5734 andrea.i.schneider@sbcglobal.net

EP 0 816 305 A1



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
07.01.1998 Patentblatt 1998/02

(51) Int. Cl.⁶: **C04B 41/87, A61K 6/06,
 B22C 1/00**

(21) Anmeldenummer: **97109813.2**

(22) Anmeldetag: **17.06.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
 NL PT SE**

(30) Priorität: **03.07.1996 DE 19626656**

(71) Anmelder:
**SHERA-WERKSTOFFTECHNOLOGIE GMBH
 D-49448 Lemförde (DE)**

(72) Erfinder:
 • **Nowack, Norbert, Prof. Dr.-Ing.
 47877 Willich-Anrath (DE)**

• **Grill, Günter
 49448 Lemförde (DE)**
 • **Halder, Otmar
 49459 Lembruch (DE)**

(74) Vertreter:
**Stenger, Watzke & Ring
 Patentanwälte
 Kaiser-Friedrich-Ring 70
 40547 Düsseldorf (DE)**

(54) **Bindemittelfreie Beschichtung für Oberflächen von feuerfesten Keramiken**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Beschichtung für Oberflächen von Keramiken, ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Oberflächen von Keramiken, eine beschichtete Gußform aus feuerfester Keramik, ein Verfahren zur Herstellung der beschichteten Gußform und die Verwendung der Gußform zur Herstellung von Gußteilen aus Ti, Zr und deren Legierungen. Um eine gegenüber Schmelzen aus Titan, Zirkonium oder deren Legierungen thermochemisch stabile und beständige Beschichtung für Oberflächen von Keramiken, insbesondere Oxidkeramiken, zu schaffen, die in wenigen Arbeitsschritten hergestellt werden kann und auf den Oberflächen dichte, nahezu porenlose Beschichtungen in geringer Dicke liefert und sowohl als Beschichtung von aus Gußeinbettmassen hergestellten Gußformen als auch für Gußfeineinbettmassen und Tiegelkeramiken geeignet ist, wird mit der Erfindung eine Beschichtung für Oberflächen von feuerfesten Keramiken vorgeschlagen, die dadurch erhältlich ist, daß

peratur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und

d) das in Schritt c) erhalten Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.

a) eine wäßrige Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische, auf die feuerfeste Keramik, ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken aufgebracht wird,

b) das Lösungswasser entfernt wird,

c) das in Schritt b) erhaltene Produkt auf eine Tem-

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Beschichtung für Oberflächen von Keramiken, ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Oberflächen von Keramiken, eine beschichtete Gußform aus feuerfester Keramik, ein Verfahren zur Herstellung der beschichteten Gußform und die Verwendung der Gußform zur Herstellung von Gußteilen aus Ti, Zr und deren Legierungen.

Das Hauptanwendungsgebiet der erfindungsgemäßen bindemittelfreien Beschichtung für Oberflächen von Keramiken, insbesondere Oxidkeramiken, betrifft Gußformen und Tiegelmateriale für Schmelzen aus Titan und Zirkonium sowie deren Legierungen. Da Titan und Zirkonium ähnliche chemische und auch physikalisch-chemische Eigenschaften aufweisen, gilt das für das jeweilige Einzelmetall Gesagte auch für das andere Metall und deren Legierungen in entsprechender Weise. Gegenüber dem Zirkonium und dessen Legierungen sind jedoch das Titan und dessen Legierungen technisch wesentlich wichtiger, so daß hier der Schwerpunkt liegt.

In der Medizintechnik und dabei insbesondere in der Dentaltechnik werden Prothetikteile, wenn diese individuell für jeden Patienten hergestellt werden müssen, aus Legierungen gefertigt, indem entsprechende Gußformen geschaffen werden, in die die flüssigen Legierungen gegossen werden. Nach dem Erstarren der Legierung wird die Gußform entfernt und man erhält das Legierungsgußteil. Zum Herstellen dieser Gußformen werden Gußeinbettmassen verwendet, die auf einem Keramiksystem basieren.

Neben den Gußeinbettmassen gibt es noch Gußfeineinbettmassen, die sich von den Gußeinbettmassen dadurch unterscheiden, daß bei der Herstellung der Gußform ein zusätzlicher Verfahrensschritt erforderlich ist. Bei Anwendung der Gußfeineinbettmasse wird ein WachsmodeLL des späteren Hohlraums der Gußform für den Legierungsguß mit der Gußfeineinbettmasse überzogen. Dabei wird eine Suspension der Gußfeineinbettmasse beispielsweise mit einem Pinsel auf ein WachsmodeLL aufgetragen und so mit einer Primärschicht ummantelt. Das WachsmodeLL mit der eingetrockneten Primärschicht aus der Gußfeineinbettmasse wird anschließend mit einer gewöhnlichen Gußeinbettmasse umgossen, die dann die Sekundärschicht bildet, um so die endgültige Gußform herzustellen. Durch Erwärmen fließt das Wachs aus der Gußform heraus und hinterläßt einen Hohlraum, der später von der Gußlegierung ausgefüllt wird.

Feingußteile aus Titan oder dessen Legierungen konnten insbesondere eine breite Anwendung in Bereichen der Medizintechnik für Implantateteile, Zahnersatz etc. finden, denn Titan und dessen Legierungen zeichnen sich durch eine außerordentlich hohe Korrosionsbeständigkeit im menschlichen Körper und durch ein hohes Maß an Biokompatibilität aus. Diese äußert positiven Eigenschaften sind verbunden mit einer niedrigen Dichte, die etwa halb so groß ist wie bei den gewöhnlichen Legierungen auf Fe-, Ni- oder Co-Basis, die derzeit in medizinisch-technischen Bereichen eingesetzt werden. Schließlich zeichnen sich Titan und dessen Legierungen durch hohe Festigkeitswerte aus.

Bislang wurden Titanteile, beispielsweise künstliche Gelenke, Knochenteile etc., nur durch Schmieden, Schneiden, Fräsen oder Schleifen hergestellt. Die Herstellung von kleinen, dünnwandigen und filigranen Titanteilen, wie sie im medizinischen Bereich und dabei insbesondere in der Dentaltechnik sowie auch im Bereich der Herstellung von Schmuck und Uhrenteilen gefordert werden, ist bislang noch nicht gelungen. Die Gründe hierfür lassen sich auf die schwierige Feingießtechnik für Titan bzw. dessen Legierungen zurückführen. Insbesondere laufen beim Vergießen von Titan oder dessen Legierungen zahlreiche chemische Reaktionen zwischen der keramischen Gußform und dem flüssigen Metall ab, die zu Versprödungen des Titans bzw. dessen Legierungen sowie zu einem Verlust der hohen Korrosionsbeständigkeit und der positiven mechanischen Eigenschaften führen, so daß die Feingußteile unbrauchbar sind. Die Oberfläche des Titangußteils müßte wegen der Versprödung durch Beizen oder Schleifen nachgearbeitet bzw. abgearbeitet werden. Im Bereich der Medizintechnik würden jedoch die Feingußteile dadurch inakzeptabel in ihren Geometrien verändert. Bei dünnen Teilen, wie sie beispielsweise im Bereich der Dentaltechnik vorkommen und wo die Wandstärke nur einige Millimeter beträgt, könnte die abzuarbeitende Schicht die Stärke des Gußteils besitzen, was alle dentaltechnischen Arbeiten ausschließen würde. Eine funktionierende Gießtechnik von dünnen, meist kleinen und filigranen Teilen ist somit die Voraussetzung für eine Anwendung im medizinischen Bereich, zumal die Gußteile individuell angefertigt werden müssen, da sie dem jeweiligen Patienten im Körper angepaßt werden müssen. Dies setzt weiterhin eine hohe Gußpräzision voraus.

Die beschriebenen Probleme bei Titan-Feingußteilen liegen, wie bereits erwähnt, in der Entstehung einer versprödeten Oberfläche, die in der Technik "alpha-case" genannt wird. Damit ist die Bildung einer Randzone auf dem Titangußstück gemeint, in der dieses durch eine Sauerstoffaufnahme infolge einer chemischen Verschlackungsreaktion stark versprödet ist, wobei die Schichtdicke je nach Gußteilgeometrie, Gießbedingungen und Verfahrenstechnik Stärken von 0,1 bis 2 mm besitzt. Diese alpha-case-Schicht entsteht durch chemische Reaktionen zwischen dem flüssigen Titan bzw. der flüssigen Titanlegierung und der keramischen Formmasse beim Gießen des Gußteils. Hiervon sind insbesondere feine, kleine und filigrane Teile betroffen. Mit den bisher bekannten keramischen Formmassen, beispielsweise Korund, Magnesit, Calciumoxid, Zirkonoxiden, Quarzen etc., läßt sich die Bildung der alpha-case-Schichten nicht verhindern.

Bei Gießtemperaturen von 1650° bis 1800 °C nehmen das Titan bzw. dessen Legierungen infolge der hohen Sauerstoffaffinität des Titans Sauerstoff sowie die entsprechende Metallkomponente, die das Oxid in der Keramikmasse

bildet, auf. Dieser Vorgang findet auch dann statt, wenn unter einer Inertgasatmosphäre gegossen wird. Der Sauerstoff verursacht dabei die hohe Versprödung, da schon geringe Gehalte von interstitiell eingelagerten Sauerstoffatomen im Metallgitter des Titans eine starke Abnahme der Duktilität zur Folge haben. Die entsprechende aufgelöste Metallkomponente erzeugt demgegenüber nicht die starke Versprödung. Selbst die thermochemisch stabilsten Oxide, wie sie in der bisherigen Gießereitechnik verwendet werden, wie Aluminiumoxid (Korund), Zirkonium(IV)oxid, Magnesiumoxid (Magnesit) etc., werden von dem flüssigen Titan bzw. dessen Legierungen vehement angegriffen und geben dabei Sauerstoff an das flüssige Metall ab. Gleichzeitig werden die entsprechenden Metalle (Al, Zr, Mg, Ca etc.) freigesetzt. Diese werden vom Titan aufgelöst oder, wie es beispielsweise bei Mg und Ca der Fall ist, verdampfen teilweise. Thermodynamisch sind somit diese Keramikmassen gegenüber Titan bzw. dessen Legierungen instabil. Diese Instabilität liegt in den Gleichgewichtskonstanten (chemisches Gleichgewicht) der chemischen Reaktionen begründet. Diese Gleichgewichtskonstanten lassen sich berechnen, da bei den beim Gießvorgang herrschenden hohen Temperaturen chemische Reaktionen thermodynamisch kontrolliert ablaufen. So liegt das chemische Gleichgewicht für die Komponenten Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , CaO , MgO sowie P_2O_5 stark auf der Seite der ablaufenden Reaktionen der Oxidation von Titan und Reduktion der entsprechenden keramischen Stoffe.

Die Probleme hinsichtlich des Titans oder dessen Legierungen treten dabei nicht nur dann auf, wenn das Keramiksystem für eine Gußeinbettmasse bzw. für eine Gußfeineinbettmasse verwendet wird, sondern bereits auch dann, wenn das Titan oder dessen Legierungen in Tiegeln verschmolzen wird. Titan oder dessen Legierungen greifen nämlich alle bislang gebräuchlichen Tiegelmateriale beim Aufschmelzen durch chemische Reaktionen derart an, daß die Tiegel zerstört werden. Sämtliche in der Technik bekannten Keramikmaterialien sind gegen Titan bzw. Titan-Legierungs-Schmelzen nicht beständig. Die Keramikmaterialien lösen sich dabei in der Schmelze auf, der Sauerstoffgehalt der Schmelze wird stark erhöht und - sofern es sich um Oxidkeramiken handelt - wird die Legierungszusammensetzung stark verändert, so daß auch aus diesem Grunde das Schmelzen von Titan oder dessen Legierungen erfolglos ist. Auch Tiegelmateriale auf Kohlenstoffbasis werden von der flüssigen Schmelze angegriffen, indem diese sehr stark Kohlenstoff bis zur Sättigung aufnehmen. Das Titan oder dessen Legierungen versprödet dabei und ist für technische Zwecke nicht mehr verwendbar (TiC-Bildung). Auch Nitrid-Keramiken (Si_3N_4 , BN, etc.) sind nicht beständig. Stickstoff ist dem Sauerstoff sehr ähnlich.

Im europäischen Patent EP 0 372 180 wird ein Keramiksystem für Schmelzen aus Titan, Zirkonium oder deren Legierungen unter Verwendung wenigstens einer Lanthan-Verbindung offenbart, welches rein aus Lanthan(III)-oxidfluorid (LaOF) oder aus binären oder ternären Mischungen aus Lanthan(III)-oxidfluorid (LaOF); Lanthan(III)-oxid (La_2O_3) sowie Lanthan(III)-fluorid (LaF_3) und einem beim Erhitzen rückstandslos verbrennenden Bindemittel aufgebaut ist und daß das Keramiksystem zusätzlich noch Praseodymfluorid und/oder -oxid und/oder Neodymfluorid und/oder -oxid und/oder Cerfluorid und/oder -oxid und/oder Yttriumfluorid und/oder -oxid enthält. Das beschriebene Keramiksystem ist zwar gegenüber flüssigen Schmelzen aus Titan, Zirkonium und deren Legierungen nahezu inert, so daß beim Herstellen von Gußteilen keine alpha-case-Schichten und die damit verbundenen Versprödungserscheinungen auftreten. Das beschriebene Keramiksystem fordert jedoch eine aufwendige Herstellung über mehrere Arbeitsschritte, so etwa durch Aufbau einer Primärschichtung auf dem Wachmodell.

Der vorliegenden Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, eine gegenüber Schmelzen aus Titan, Zirkonium oder deren Legierungen thermochemisch stabile und beständige Beschichtung für Oberflächen von Keramik, insbesondere Oxidkeramiken, zu schaffen, die in wenigen Arbeitsschritten hergestellt werden kann und auf den Oberflächen dichte, nahezu porenlose Beschichtungen in geringer Dicke liefert. Die Beschichtung soll sowohl als Beschichtung von aus Gußeinbettmassen hergestellten Gußformen als auch für Gußfeineinbettmassen und Tiegeleramiken geeignet sein.

Diese Aufgabe wird durch eine Beschichtung für Oberflächen von feuerfesten Keramik gelöst, die dadurch erhältlich ist, daß

a) eine wäßrige Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische, auf die feuerfeste Keramik, ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken aufgebracht wird,

b) das Lösungswasser entfernt wird,

c) das in Schritt b) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und

d) das in Schritt c) erhaltene Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.

Die erfindungsgemäße Beschichtung liefert auf der Oberfläche von Keramik selbst in dünnen Schichtdicken eine nahezu geschlossene und somit porenfreie Beschichtung, die durch flüssige Schmelzen aus Titan, Zirkonium oder

deren Legierungen praktisch nicht angegriffen wird, so daß sich am Gußteil keine α -case-Schichten bilden und keine Versprödungserscheinungen auftreten. Die Oxidschicht, hat keine Neigung mit dem flüssigen Titan zu reagieren. Durch die chemisch-thermische Zersetzungsreaktion und das nachfolgende Sintern werden auf den Keramiken Beschichtungen mit den gewünschten Eigenschaften erhalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung für Oberflächen von feuerfester Keramik, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

a) eine wäßrige Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische, auf eine feuerfeste Keramik, ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken aufgebracht wird,

b) das Lösungswasser entfernt wird und,

c) das in Schritt b) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und

d) das in Schritt c) erhaltene Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die feuerfeste Keramik vorzugsweise bereits in Form der Gußform oder als Tiegelmateriale vor, auf die/das die wäßrige Lösung des thermisch instabilen Metallsalzes aufgebracht wird. Das Aufbringen kann durch einfaches Eintauchen, Bepinseln oder Besprühen der Gußform erfolgen. Aufgrund der Porosität der Keramik durchdringt die wäßrige Lösung die Oberfläche der Keramik.

Als Metalloxide der Komponente (A) werden erfindungsgemäß Oxide von Sc, La, Y oder deren Gemische eingesetzt, wobei Sc_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 oder deren Gemische bevorzugt sind.

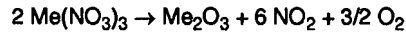
Als Keramiken werden vorzugsweise Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramik eingesetzt, auf den die Oxide von Sc, La, Y oder deren Gemischen thermisch stabile und α -case-inerte Beschichtungen bilden. Es haben sich insbesondere solche Oxidkeramiken als geeignet erwiesen, die auf den Komponenten Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , ZrO_2 und/oder P_2O_5 aufgebaut sind, wie z.B.

Korund, Al_2O_3 ;
Keramik auf der Basis von Aluminiumsilikaten, z.B. Schamotte, Mullit, Molochite;
Magnesit, MgO ;
Zirkoniumdioxid, stabilisiertes ZrO_2
Dolomit, $\text{MgO} \cdot \text{CaO}_{1-x}$
Chrommagnesite, $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ und Chromit-Keramiken;
Silika-Keramiken, SiO_2 -Basis;
Fosterit-Keramiken, Mg_2SiO_4 ;
Spinelle, beispielsweise $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;
Titan(IV)-oxid-Keramiken, TiO_2 ;
Kalkkeramiken, CaO ;
Zirkoniumsilikat-Keramiken, ZrSiO_4 ;
 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ -Modifikationen; $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$.

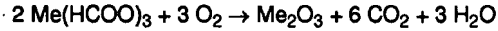
Werden Keramiken verwendet, die eine besonders hohe Porosität aufweisen, besteht die Gefahr, daß die Metallsalzlösung zu weit in die Keramik eindringt, so daß das Verfahren mehrmals wiederholt werden muß, um eine ausreichende Schichtdicke zu erhalten. In einem solchen Fall hat es sich als geeignet erwiesen, die Oxide Y_2O_3 , La_2O_3 und/oder Sc_2O_3 in feinteiliger Form mit einer Teilchengröße zwischen 5 und 40 μm , vorzugsweise unter 15 μm , in der Metallsalzlösung aufzuschlämmen bzw. zu suspendieren und die erhaltene Suspension auf die Keramikoberfläche aufzubringen. Es wurde festgestellt, daß die Metallsalzlösung in die Keramik eindringt und das Oxid auf der Keramikoberfläche zurückbleibt, wobei aufgrund der Viskosität der Metallsalzlösung eine enge Verbindung zwischen dem Oxid und der Metallsalzlösung besteht. Es bildet sich ein dünner Film, der aus der Metallsalzlösung und dem schwerlöslichen Oxid besteht. Nach Durchführung des thermischen Zersetzungsverfahrens (Verfahrensschritte d) und e)) wird die erfindungsgemäße Beschichtung erhalten. Die Massenanteile an Sc_2O_3 , La_2O_3 und/oder Y_2O_3 in der Suspension liegen vorzugsweise zwischen 0,05 und 3 %, bezogen auf die fertige Lösung.

Als thermisch instabile Metallsalze können die Nitrate, Sulfate, Perchlorate, Sulfamate, Acetate und/oder Formiate von Sc, La und/oder Y eingesetzt werden, wobei die Nitrate und Gemische aus Nitraten und Formiaten bevorzugt sind. Bei der thermischen Zersetzung bildet sich ein feinteiliges Oxid. Die Zersetzungsreaktion wird im folgenden am Beispiel von Nitrat und Formiat anhand der chemischen Reaktionsgleichungen erläutert, wobei Me für Y, La oder Sc steht:

Nitrat



5 Formiat (unter Einfluß von Luftsauerstoff)



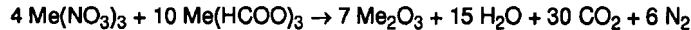
Formiat (unter Inertgasatmosphäre)

10



Werden Mischungen aus Nitraten und Formiaten, vorteilhafterweise in einem molaren Mischungsverhältnis Formiat: Nitrat größer als 10 : 4 eingesetzt, bilden sich bei der Zersetzungsreaktion keine Stickstoffoxide:

15



Zum Entfernen des Lösungswassers im Verfahrensschritt b) kann die mit der Metallsalzlösung beschichtete feuerfeste Keramik zur Beschleunigung des Vorgangs leicht erwärmt werden. Dieser Trocknungsvorgang wird bevorzugt bei Temperaturen von 100 °C bis 150 °C über einen Zeitraum von 5 bis 30 Minuten durchgeführt. Das Metallsalz bleibt auf der Keramikoberfläche zurück.

Im Verfahrensschritt c) wird die feuerfeste Keramik aus Schritt b) auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt. Im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 350 °C geben die Salze in der Regel stufenweise ihr Hydratwasser ab, wobei sie eine Hydratwasserschmelze bilden, die sich über die Oberfläche der Keramik und ggf. in den Poren direkt unterhalb der Oberfläche verteilt. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 400 °C kann die Zersetzungsreaktion der Salze beobachtet werden. Es bilden sich Oxide. Die Zersetzungsreaktion und Oxidbildung ist in der Regel nach einem Zeitraum von 30 Minuten bis 2 Stunden abgeschlossen. Auf der Oxidkeramik ist eine abriebfeste Beschichtung entstanden.

Im anschließenden Verfahrensschritt d) wird das in c) erhaltene Produkt in an sich bekannter Weise gesintert, dazu wird es auf eine Temperatur oberhalb der Sintertemperatur der sich bildenden Oxide erhitzt. Die Verfahrensschritte c) und d) können kontinuierlich, d.h. ohne Abkühlen, erfolgen. In dieser Verfahrensvariante ist die Zersetzungsreaktion und Oxidbildung in der Regel bei Temperaturen zwischen 500°C und 800°C abgeschlossen. Die Sintertemperatur sollte aus anwendungstechnischen Gründen die Erweichungstemperatur der Keramik nicht überschreiten und liegt bevorzugt unter 1250 °C, insbesondere unter 1200 °C. Durch das Sintern tritt eine Verfestigung der erfindungsgemäßen Beschichtung auf der Oxidkeramik ein. Die erhaltene Beschichtung weist in der Regel eine Gesamtdicke von 50-100 µm auf.

Zur Verstärkung dieser Beschichtung kann das voranstehend beschriebene Verfahren wiederholt werden, wobei Schichtdicken bis zu 1 mm erhalten werden können. Die Schichtdicke setzt sich zusammen aus der infiltrierten Schicht plus der anhaftenden freien Schicht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine beschichtete Gußform aus feuerfester Keramik, deren Beschichtung dadurch erhältlich ist, daß

a) eine wäßrige Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische, auf die feuerfeste Keramik, ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken aufgebracht wird,

b) das Lösungswasser entfernt wird,

c) das in Schritt b) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und

d) das in Schritt c) erhaltene Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.

In einer ersten Ausführungsform kann die erfindungsgemäße beschichtete Gußform aus feuerfester Keramik kann dadurch erhalten werden, daß

55

e) eine wäßrige Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische, auf eine Gußform aus feuerfester Keramik, ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken aufgebracht wird,

f) das Lösungswasser entfernt wird und,

g) das in Schritt f) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und

h) das in Schritt g) erhaltene Oxid in an sich bekannter Weise gesintert wird.

Hinsichtlich der Bedingungen in den Verfahrensschritten f) bis h) sind die gleichen Bedingungen einzuhalten wie sie oben für die Verfahrensschritte b) bis d) beschrieben wurden. In dieser Ausführungsform werden in der Regel Gußformen eingesetzt, die in an sich bekannter Weise aus Gußeinbettmassen erhalten wurden.

In einer zweiten Ausführungsform wird die erfindungsgemäß beschichtete Gußform dadurch erhalten, daß

i) ein in fester Form vorliegendes Oxid aus Sc, La und/oder Y in einer wäßrigen Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische aufgeschlämmt wird, wobei der Massenanteil an Sc_2O_3 , La_2O_3 und/oder Y_2O_3 vorzugsweise zwischen 0,05 und 3 %, bezogen auf die fertige Lösung, beträgt.

k) die Aufschlämmung auf ein Modell der zu gießenden Form aufgebracht wird,

l) das Lösungswasser entfernt wird,

m) das in l) erhaltene beschichtete Modell mit einer Gußeinbettmasse aus feuerfester Keramik ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken ummantelt und anschließend getrocknet wird,

n) das in m) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb des Brennpunktes des Materials, aus welchem das Modell besteht, erhitzt wird,

o) weiter auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und

p) das in Schritt o) erhaltene Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.

Zur Durchführung der zweiten Ausführungsform werden vorzugsweise die Oxide von Sc, La und/oder Y in feinteiliger Form, in der Regel mit mittleren Korngrößen von 5 bis 40 μm , vorzugsweise unter 15 μm , eingesetzt. Sie werden in einer wäßrigen Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische aufgeschlämmt bzw. suspendiert, so daß eine vorzugsweise streichfähige Masse erhalten wird. Die Konzentration der Metallsalze in der Lösung beträgt in der Regel 50 bis 800 g/l. Die Aufschlämmung bzw. Suspension wird auf ein Modell, vorzugsweise ein Wachsmode, aufgetragen, wobei sich ein geschlossener Film bildet, anschließend wird getrocknet. Zur Stabilisierung dieser Primärschicht kann sie noch zusätzlich durch "MgO-Sand" besandet werden. Dies ist ein aus der Gießertechnik bekanntes Verfahren, um eine verbesserte Verbindung zwischen Primärschicht und Gußeinbettmasse herzustellen. Das Trocknen wird üblicherweise bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur des Materials, aus welchem das Modell besteht, vorzugsweise bei Raumtemperatur, durchgeführt. Es wird der sogenannte Primärüberzug erhalten. Die getrocknete Beschichtung wird anschließend mit einer üblichen Gußeinbettmasse ummantelt. Die Gußeinbettmasse läßt man in an sich bekannter Weise Aushärten und erhält die sog. "grüne" Muffel. Diese wird in einem üblichen Ofen auf eine Temperatur oberhalb des Brennpunktes des Materials, aus welchem das Modell besteht, erhitzt, wobei das Material schmilzt und schließlich abbrennt. Anschließend wird weiter erhitzt, bis eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erreicht ist. Nach Beendigung der Zersetzungsreaktion wird das erhaltene Produkt in an sich bekannter Weise gesintert.

Es werden Gußformen erhalten, die sich hervorragend zum Gießen von Gußobjekten aus Titan, Zirkonium und deren Legierungen eignen, ohne daß die Beschichtung bzw. das Keramikmaterial mit den flüssigen Metallen bzw. Metallegierungen eine Reaktion eingeht.

Demgemäß betrifft ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer beschichteten Gußform aus feuerfester Keramik zur Herstellung von Gußobjekten aus Ti, Zr und deren Legierungen, worin die Gußform mit einer Oxidschicht beschichtet ist, die

a) eine wäßrige Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische, auf die feuerfeste Keramik, ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken aufgebracht wird,

b) das Lösungswasser entfernt wird,

c) das in Schritt b) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und

d) das in Schritt c) erhaltene Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.

Unter Gußform im Sinne dieser Erfindung sind auch Tiegel zu verstehen, die zum Schmelzen von Ti, Zr und deren Legierungen eingesetzt werden können.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, ohne diese darauf zu beschränken.

Der zeitliche Ablauf des Verfahrens zur Herstellung einer Beschichtung für Oberflächen von feuerfester Keramik ist für Gußformen und Tiegelmateriale auf der anliegenden Zeichnung dargestellt. Die Grafik gibt den zeitlichen Ablauf der Beschichtung von Keramikoberflächen für Tiegelmateriale oder Gußformen mit $(Y, La, Sc)_2O_3$ wieder, hergestellt aus wäßrigen Nitratlösungen, für den Titanfeinguß. Die Bereiche 1. bis 6. haben die folgende Bedeutung:

- 1: Nitratlösung in die Keramikoberfläche einziehen lassen
- 2: Bildung einer Hydratwassersalzschnmelze, Trockenvorgang
- 3: Sukzessive Abgabe des Hydratwassers
- 4: Zersetzungsreaktion der Nitrats zu den Oxiden in feinverteilter Form
- 5: Beginnende Sinterung der Oxide und Aufbau der Haftung
- 6: Fortschreitende Sinterung, Verbindungsbildungen

Beispiele

Beispiel 1

500 g Lanthan(III)-nitrat-Hexahydrat wurden in 1 l destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Salpetersäure auf pH = 2 eingestellt, um Hydrolysereaktionen zu unterdrücken. Die erhaltene Lösung wurde in einen Keramiktiegel aus Mullit (feuerfestes Keramiksystem) aus $Al_2O_3-SiO_2$ gefüllt. Die Lösung wurde von den porösen Tiegelnwänden aufgesogen. Nach 5 Min. wurde die Metallsalzlösung ausgegossen, der behandelte Tiegel bei 200 °C 15 Min. getrocknet und dann in einen Kammerofen überführt.

Der Kammerofen wurde innerhalb von 2 h auf 1100 °C aufgeheizt. Im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 350 °C gaben die Nitrats stufenweise ihr Hydratwasser ab und bildeten eine Hydratwasserschnmelze. Ab etwa 400 °C konnte die Zersetzung des Nitrats unter NO_2 -Entwicklung beobachtet werden. Dieser Vorgang war bei etwa 500 °C abgeschlossen. Es wurde eine abriebfeste Beschichtung auf dem Tiegel erhalten. Zur Verfestigung dieser Beschichtung wurde weiter auf 1100 °C aufgeheizt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten.

Die erhaltene Beschichtung hatte eine Stärke von ca. 1 mm (infiltrierte Schicht plus freie anhaftende Schicht).

Der erhaltene beschichtete Tiegel wurde mit einem Titanteil (Abschnitt eines Ti-Rundstabteiles) geschickt und in einem Induktionsofen eingesetzt (Ofen für Schleudergußverfahren). Der Ofen wurde durch eine Drehschieberpumpe evakuiert und mit 99,999 %iger Argon geflutet. Der Spülvorgang wurde dreimal wiederholt, um Sauerstoffreste nahezu vollständig zu entfernen. Anschließend wurde der mit Ti gefüllte Tiegel aufgeheizt. Das Titan wurde bei 1670 °C flüssig und verlief im Tiegel. Durch ein Sichtfenster wurde der Schmelzvorgang beobachtet. Es war keine Reaktion erkennbar. Innerhalb eines Verarbeitungszeitraumes von 5 sec. wurde eine Temperatur von 1720 °C (Gießtemperatur für reines Titan) erreicht. Anschließend wurde der Ofen abgeschaltet und nach dem Erkalten wurde der beschichtete Tiegel auf Reaktionen zwischen dem Tiegelmateriale und Titan untersucht. Es hatte sich ein dünner Schlackenfilm (0,1 mm) zwischen dem beschichteten Tiegel und dem Titan gebildet. Der feste Schlackenfilm bestand aus festem La_2O_3 , daß geringe Mengen TiO aufgenommen hatte, erkennbar an der Grauerfärbung des La_2O_3 . Es hatten sich keine dampfförmigen oder flüssigen Reaktionsprodukte gebildet. Das Titan war blank. Es hielt weder im Innern noch an den Rand-schichten Poren. Die Oberflächenhärte, die ein Maß für die Sauerstoffaufnahme bildet, hatte sich nicht verändert. Es hatte sich keine alpha-case-Schicht gebildet. Der Tiegel war unbeschädigt und konnte wieder verwendet werden.

Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, ohne daß der Tiegel beschichtet wurde.

Beim Erreichen der Schmelztemperatur von Titan fand eine eruptive Dampfbildung statt. Ferner konnten heftige Reaktionen zwischen dem flüssigen Titan und dem Tiegelmateriale beobachtet werden.

Nach dem Abkühlen wurden der Tiegel und das Titan untersucht. Der Tiegel war stark angegriffen. Das Titan war

im Bereich von mm von zahlreichen Gasblaseneinschlüssen durchsetzt. Es war vollständig versprödet und um den Faktor 2 bis 3 aufgehärtet. Die Bruchdehnung des Titans war nahezu 0. Außerdem hatte sich eine alpha-case-Schicht ausgebildet.

5 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß anstelle von Lanthan(III)-nitrat-Hexahydrat eine Lösung von Yttrium(III)-nitrat-Hexahydrat mit 400 g $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ pro l. Die thermische Zersetzung des Metallsalzes trat etwas später, bei 440 °C, ein.

10 Der beschichtete Tiegel wurde wie in Beispiel 1 mit einem Titanteil gefüllt und auf Gußtemperatur von Titan aufgeheizt.

Wie auch in Beispiel 1 war der Tiegel unversehrt und das Titan blank.

Beispiel 3

15 250 g Lanthan(III)-nitrat-Hexahydrat und 150 g Yttrium(III)-nitrat-Hexahydrat werden in 1 l destilliertes Wasser gelöst und wie in Beispiel 1 zur Beschichtung von Korund eingesetzt.

Die Zersetzungsreaktion der beiden Salze fand in dem Temperaturbereich zwischen 400 °C und 500 °C statt.

Die Beschichtung war, wie auch in den Beispielen 1 und 2, gegenüber flüssigem Titan beständig.

20

Beispiel 4

Eine Gußform, die aus den Keramikkomponenten Korund ($\alpha-Al_2O_3$) und Zirkon(IV)-silikat ($ZrSiO_4$) besteht, wird hergestellt. Das Bindemittel besteht aus Magnesiumoxid (MgO) und Monoammonium-dihydrogenphosphat, das mittels
25 einer Kieselisol-Lösung zur Reaktion gebracht wird. Die Gußform wird durch ein Wachsausschmelzverfahren hergestellt. Diese Gußform wird innerhalb einer Stunde auf 900 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird sie eine Viertelstunde lang gesintert. Danach läßt man die Gußform auf Raumtemperatur abkühlen.

In die gebildete Gußform wird eine Yttrium(III)-nitrat-Lösung eingefüllt (400 g $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in einem Liter destilliertem Wasser aufgelöst, pH=4,5). Man läßt die Lösung in die Keramikoberflächen (Innenflächen) rd. 30 sec. lang einziehen, wobei auch der Gußansatzkegel ebenfalls mit der Lösung Kontakt besitzt. Die überschüssige Lösung wird abgegossen oder abgesaugt. Diese so hergestellte Form wird unmittelbar danach bei 200 °C vorgetrocknet und danach innerhalb einer Stunde in einem Ofen auf 900 °C aufgeheizt. Im Temperaturbereich 400 bis 500 °C findet die Zersetzung des Nitrats zum Oxid statt. Es bildet sich ein Oxid aus Y_2O_3 in inniger Verbindung mit der oxidischen Gußformkeramik. Die Keramikoberfläche ist mit Y_2O_3 derart durchsetzt, daß sich auf der Oberfläche eine lückenlose und
35 beständige Y_2O_3 -Beschichtung befindet.

Die Stärke der Beschichtung liegt, je nach Herstellungsart zwischen 5 bis 20 μm . Die in diese Gußform vergossenen Titanteile weisen keine alpha-case-Oberflächenfehler durch das Vergießen auf. Das Metallteil ist mit der Gußform nicht verklebt und läßt sich leicht ausbetten, da Verschlackungsreaktion minimal sind.

40 Beispiel 5

Es wurde eine Yttrium(III)-nitrat-hexahydrat-Lösung mit 1400 g in einem Liter Lösung hergestellt, was einer durch chemische Zersetzung abscheidbaren Menge von 41 g Y_2O_3 aus 100 ml Lösung entsprach. In 100 ml dieser Lösung wurden 1 g Y_2O_3 suspendiert. Die erhaltene Suspension ließ man bei Raumtemperatur in eine fertige Keramikgußform
45 aus $MgO-P_2O_5-Al_2O_3$ mit einem Volumen von ca. 4 ml für ein Dentalgußstück aus Ti der Masse 20 g unter Anwendung eines Vibrationsgerätes einsickern. Die Lösung zog schnell (innerhalb von 30 sek.) in den porösen Keramikkörper ein. Nach dem thermischen Zersetzungsverfahren wie in den Beispielen 1 bis 4 hatte sich eine lückenlose, stabile Oxidschicht in den Gußräumen gebildet. Die Schichtdicke betrug etwa 10 μm .

In die vorgeglühte 900°C-heiße Gußform wurde im Schleudergußverfahren (Induktionsofen) unter Reinstargonatmosphäre flüssiges Titan (ca. 1750°C) in dünnwandige Gußteil mit einer Wandstärke bis 1 mm vergossen. An den fertigen Gußteilen wurde keine alpha-case-Bildung nachgewiesen. Die Gußteile besaßen Bruchdehnungen von über 15 %. Die Härte über dem Gußquerschnitt war nahezu konstant und lag zwischen 200 bis 250 HV10. Die Gußteile konnten um mehr als 90° gebogen werden, ohne daß Oberflächenrisse nachgewiesen werden konnten. Die Gußteile waren metallisch blank oder zeigten nur schwache gelb-blaue Anlauffarben.

55

Beispiel 6

Es wurde eine Yttrium(III)-formiat-Lösung hergestellt, indem 30 g Y_2O_3 (Reinheit 99%) oder eine äquimolare

Menge Yttrium(III)-carbonat (47,5 g in Wasser unter Zugabe von konzentrierter Ameisensäure und unter leichtem Erwärmen (bis 60°C) aufgelöst wurde. Es wurden 100 ml Lösung erhalten. Der pH-Wert der Yttrium(II)-formiatlösung lag zwischen 3 und 4).

In die noch warme Lösung (ca. 40°C) wurden 1 g reines Yttrium(III)-oxid suspendiert. Das Beschichtungsverfahren wurde wie in Beispiel 4 beschrieben durchgeführt. Es wurden die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 4 erhalten.

Patentansprüche

1. Beschichtung für Oberflächen von feuerfesten Keramiken, die dadurch erhältlich ist, daß
 - a) eine wäßrige Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische, auf die feuerfeste Keramik, ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken aufgebracht wird,
 - b) das Lösungswasser entfernt wird,
 - c) das in Schritt b) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und
 - d) das in Schritt c) erhalten Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.
2. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz ausgewählt ist aus den Nitraten, Sulfaten, Perchloraten, Sulfamaten, Formiaten und/oder Acetaten von Sc, La und/oder Y.
3. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidkeramiken ausgewählt ist aus Korund, Aluminiumsilikaten wie Schamotten, Mulliten, Molochiten, Magnesit, Zirkoniumdioxid, Dolomit, Chrommagnesiten, Silikat-Keramiken, Fosteriten, Spinellen, Titan-(IV)-oxid-Keramiken, Kalkkeramiken, Zirkoniumsilikat-Keramiken und deren Gemischen, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken.
4. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung für Oberflächen von feuerfester Keramik nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) eine wäßrige Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische, auf eine feuerfeste Keramik, ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken aufgebracht wird,
 - b) das Lösungswasser entfernt wird und,
 - c) das in Schritt b) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und
 - d) das in Schritt c) erhalten Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) feinteiliges Oxid von Sc, La und/oder Y in der Metallsalzlösung aufgeschlämmt bzw. suspendiert wird und die erhaltene Aufschlämmung bzw. Suspension auf die feuerfeste Keramik aufgebracht wird, wobei das feinteilige Oxid von Sc, La und/oder Y vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3 %, bezogen auf die fertige Lösung, vorliegt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungswasser entfernt wird, indem die in Schritt a) erhaltene imprägnierte Keramik auf eine Temperatur zwischen 80 °C und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erwärmt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei einer Temperatur bis 1250 °C, insbesondere bis 1200 °C durchgeführt wird.
8. Beschichtete Gußform aus feuerfester Keramik, die dadurch erhältlich ist, daß
 - a) eine wäßrige Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y

oder deren Gemische, auf die Gußform Oxidkeramik, Nitridkeramik oder Siliciumcarbidkeramik aufgebracht wird,

b) das Lösungswasser entfernt wird,

c) das in Schritt b) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und

d) das in Schritt c) erhaltene Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.

9. Verfahren zur Herstellung einer beschichteten Gußform aus feuerfester Keramik nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß

e) eine wäßrige Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische, auf die Gußform aus feuerfester Keramik, ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken aufgebracht wird,

f) das Lösungswasser entfernt wird und,

g) das in Schritt f) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und

h) das in Schritt g) erhaltene Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.

10. Verfahren zur Herstellung einer beschichteten Gußform aus feuerfester Keramik nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß

i) ein in fester Form vorliegendes Oxid aus Sc, La und/oder Y in einer wäßrigen Lösung eines thermisch instabilen Metallsalzes, ausgewählt aus den Salzen von Sc, La, Y oder deren Gemische aufgeschlämmt wird, wobei der Massenanteil des Oxids aus Sc, La und/oder Y in der Suspension vorzugsweise zwischen 0,05 und 3 %, bezogen auf die fertige Lösung, liegt,

k) die Aufschlämmung auf ein Modell der zu gießenden Form aufgebracht wird,

l) das Lösungswasser entfernt wird,

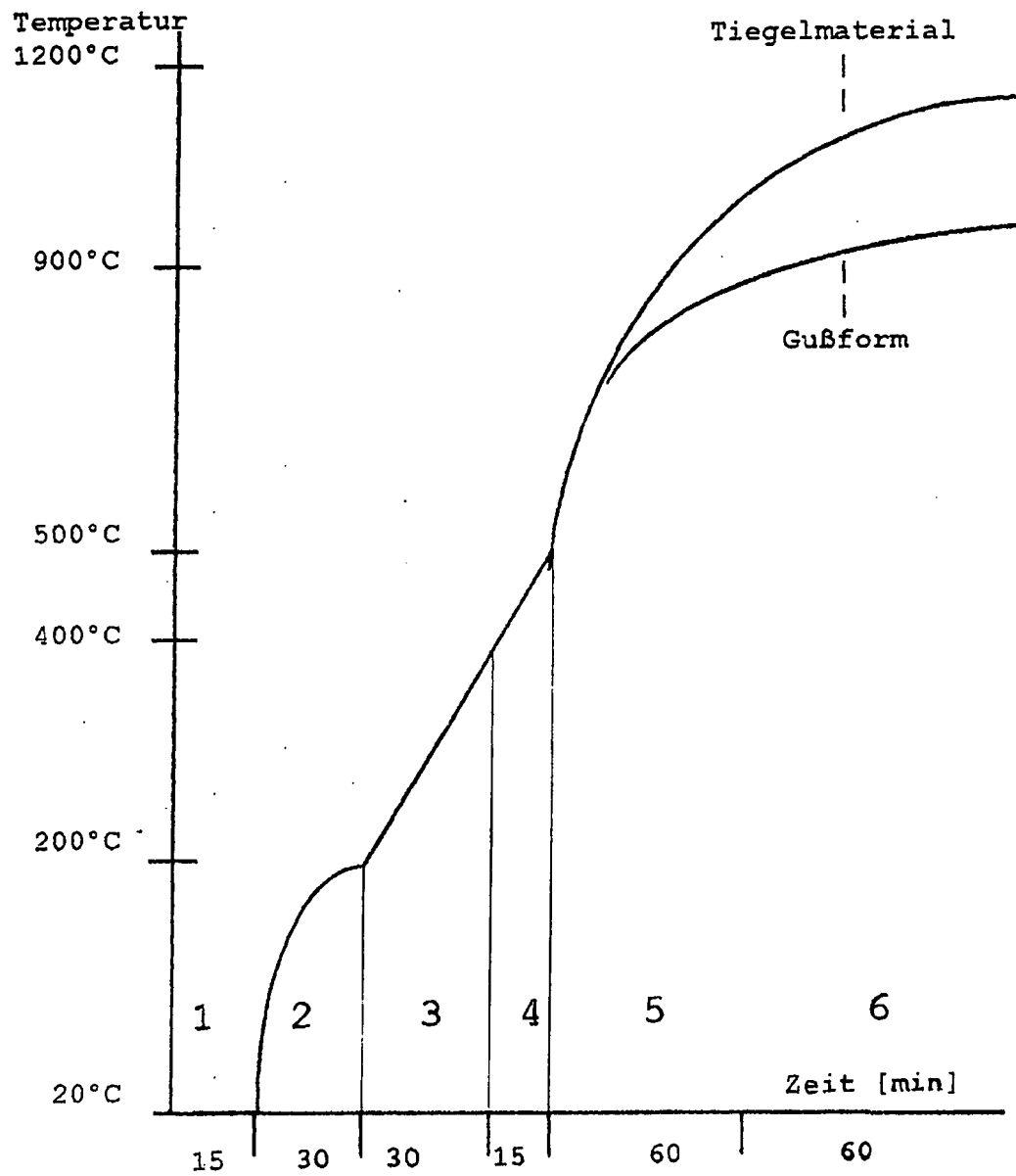
m) das in l) erhaltene beschichtete Modell mit einer Gußeinbettmasse aus feuerfester Keramik ausgewählt aus der Gruppe der Oxidkeramiken, Nitridkeramiken und Siliciumcarbidkeramiken ummantelt und anschließend getrocknet wird,

n) das in m) erhaltene Produkt auf eine Temperatur oberhalb der Verbrennungstemperatur des Materials, aus welchem das Modell besteht, erhitzt wird,

o) weiter auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Metallsalzes erhitzt wird und

p) das in Schritt o) erhaltene Produkt in an sich bekannter Weise gesintert wird.

11. Verwendung einer beschichteten Gußform nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Gußteilen aus Ti, Zr und deren Legierungen.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 9813

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8148 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 81-88814D XP002043429 & SU 808 482 B (AS USSR PHYS CHEM) , 28.Februar 1981 * Zusammenfassung *	1-4,6	C04B41/87 A61K6/06 B22C1/00
Y	---	7-9,11	
A	---	10	
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9141 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M22, AN 91-299484 XP002043430 & JP 03 198 946 A (KAWASAKI STEEL CORP) , 30.August 1991 * Zusammenfassung *	7-9,11	
A	---	1,2,4-6,10	
D,A	EP 0 372 180 A (SHERA WERKSTOFFTECHNOLOGIE GMB) 13.Juni 1990 * Ansprüche 1-13,18 * * Seite 4, Zeile 15 - Zeile 31 *	1,3-5,8-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C04B A61K B22C
A	GB 2 294 040 A (REMET CORP) 17.April 1996 * Ansprüche 1,2,7,14-18,20-23 * * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 3 * * Seite 15, Absatz 3 - Seite 16, Absatz 1 *	1,3-5,8-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13.Oktober 1997	Prüfer Rosenberger, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : Älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04003)